

R4

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 57/07

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00104968.2

[43]公开日 2000 年 10 月 11 日

[11]公开号 CN 1269351A

[22]申请日 2000.4.5 [21]申请号 00104968.2

[30]优先权

[32]1999.4.5 [33]JP [31]97893/1999

[71]申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72]发明人 西村武 松本行弘

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其源

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 含易聚合成分物质的精制方法及其设备

[57]摘要

公开了一种精制易聚合成分同时防止含易聚合成分的物质发生聚合的方法及用于此方法的设备。用于精制和分离该含易聚合成分的物质该方法及设备,采用了配备换热器的蒸馏塔,并设定蒸馏塔与换热器间连接管内的蒸汽线速不低于 5 米/秒和蒸汽停留时间不超过 3 秒水平。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

BEST AVAILABLE COPY

2、按照权利要求 1 的方法，其特征在于该换热器是直立管壳式换热器，并支撑于蒸馏塔上。

3、按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于连接该换热器的蒸汽连接管线安装于该蒸馏塔的直壳部分上。

10 4、按照权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于该换热器包括至少冷凝器及再沸器两部分。

5、按照权利要求 1-4 中任一项的方法，其特征在于该换热器属于冷凝器，直接安装于该蒸馏塔的顶部。

6、按照权利要求 1-5 中任一项的方法，其特征在于该换热器属于再沸器，该再沸器直接安装于该蒸馏塔内的下部，其中设在再沸器加热管列之上的蒸汽导管通向该塔汽相部分，加热管列之外设有降液管。

7、按照权利要求 1 的方法，其特征在于对着蒸汽流的连接管的内径与该换热器壳体内径一致。

8、按照权利要求 1-7 中任一项的方法，其特征在于该易聚合成分
20 是甲基丙烯酸及/或甲基丙烯酸酯。

9、一种在配备换热器的蒸馏塔中对含易聚合成分的物质进行精制的设备，其特征在于用作冷凝器的换热器，而该冷凝器直接安装于蒸馏塔的顶部。

10、一种在配备换热器的蒸馏塔中对含易聚合成分的物质进行精制的设备，其特征在于用作再沸器的换热器，而该再沸器直接安装于蒸馏塔内的下部，其中设在再沸器加热管列之上的蒸汽导管通向该塔的汽相部分，而在加热管列之外设有降液管。

说明书

含易聚合成分物质的精制方法及其设备

5 本发明涉及一种含易聚合成分物质的精制方法及其设备。更具体地说，涉及尤其精制甲基丙烯酸及/或甲基丙烯酸酯同时防止该酸及/或酯特别在汽相中发生聚合的一种方法及其所用的设备。

这种含易聚合杂质成分的甲基丙烯酸，迄今均已按下述方法进行精制。

10 在带冷凝器及再沸器的蒸馏塔中，经（相互）连接管将冷凝器连接在该蒸馏塔顶，经（相互）连接管将再沸器置于该蒸馏塔的近底部。这里，将进料诸如含杂质的甲基丙烯酸输送至该蒸馏塔，并在其中进行蒸馏。从甲基丙烯酸蒸馏出的蒸汽经连接管线进入冷凝器，使之冷凝，其一部分冷凝液返回该蒸馏塔，另一部分则回收作为馏出物 D，
15 或再使之进行下一步处理。同时，将蒸馏塔底含甲基丙烯酸的液体输送至再沸器中，使之再沸，从而使含甲基丙烯酸的蒸汽经连接管线返回蒸馏塔。

众所周知，甲基丙烯酸及/或甲基丙烯酸酯在诸如精制的生产过程中非常易于聚合，乃至常使生产设备完全停止运转。在甲基丙烯酸及/或甲基丙烯酸酯的生产过程中，以添加聚合抑制剂如氢醌或吩塞嗪的措施，防止提纯过程中液相聚合，已是公认的一种措施。
20

US 3,988,213 披露一种方法，采用带夹套的蒸馏塔，防止乙烯基化合物蒸汽的缩合或聚合。

此外，US 3,717,552 披露一种蒸馏塔，采用在盘式蒸馏塔的塔壁附近形成开口的方法，使塔壁本身润湿，可防止乙烯基单体聚合。
25

但是，要完全地防止易聚合成分在蒸馏或在汽相中蒸汽冷凝或反复冷凝过程中发生聚合，迄今还没有达到。

本发明目的在于，提供一种精制含易聚合成分物质如甲基丙烯酸及/或甲基丙烯酸酯的方法，以有效防止该受处理成分在蒸馏塔与换热器间连接管线的汽相中聚合，从而可有效完成精制过程，以及提供用于该方法的设备。
30

本发明人经研究并由此发现，在蒸馏甲基丙烯酸及/或甲基丙烯酸

酯中，以蒸馏塔支撑直立管壳式换热器和使其相互连接的蒸汽管线与蒸馏塔的直立壳体部分分开，或将冷凝器直接支撑于蒸馏塔顶或将再沸器置于该蒸馏塔的底部，以减少其汽相容积，可防止被蒸馏化合物的聚合。从而完成本发明。

- 5 特别是，按照本发明的第一要点，它提供一种利用配备换热器的蒸馏塔精制及分离含易聚合成分的物质方法，该方法特征在于，设定蒸馏塔与换热器间连接管中的蒸汽线速每秒不低于 5 米，其停留时间不超过 3 秒。

按照本发明的第二要点，它可提供一种利用配备换热器的蒸馏塔
10 精制含易聚合成分的物质设备，该设备特征在于，利用冷凝器作为换热器，并使该冷凝器直接支撑于该蒸馏塔的顶部。

再有，按照本发明的第三要点，它可提供一种利用配备换热器的蒸馏塔精制含易聚合成分的物质设备，该设备特征在于，利用再沸器作为换热器，并使该再沸器直接装在该蒸馏塔内的下部，其中再沸
15 器加热管列之上的蒸汽导管伸进该塔的汽相部分，该加热管列之外装有降液管。

如上所述，在利用配备换热器的蒸馏塔精制及分离含易聚合成分的物质中，本发明通过设定蒸馏塔与换热器间连接管线中蒸汽的线速每秒不低于 5 米及停留时间不超过 3 秒的措施，能够有效防止含易聚
20 合成分的物质蒸汽的聚合。

此外，利用本发明精制含易聚合成分的物质设备，可有效地防止含易聚合成分的物质蒸汽聚合。

通过下述对优选实施方案的描述，本发明上述和其它的目的、特征及优点都会变得更为明显。

25 图 1 为说明本发明所用配备换热器的蒸馏塔的实施例示意流程。

图 2 为说明本发明所用蒸馏塔实施例的剖面图，该塔下段内装再沸器，塔上段配备冷凝器。

图 3 为图 2 部分的另一实施方案的部分剖面图，示出蒸馏塔与冷凝器间（相互）连接管线。

30 图 4 为图 2 部分的另一实施方案的部分正面图，示出在蒸馏塔与冷凝器间的液体管线。

图 5 为图 2 部分的另一实施方案说明降液管的部分正面图。

图 6 为说明本发明所用的其顶部直接装冷凝器，下部配再沸器的蒸馏塔实施例的剖面图，及

图 7 为图 6 部分的另一实施方案的部分剖面图，示出蒸馏塔与再沸器间（相互）连接管线。

5 对本发明所用的易聚合成分无特殊限制，但要求是易聚合的，可列举可聚合乙烯基化合物作为实例。此处所用术语“可聚合乙烯基化合物”包括甲基丙烯腈、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸甲酯、及甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 N,N-
10 二甲基氨基乙酯，及其混合物。

本发明所用术语“含易聚合成分的物质”指的是一种混合物，优选一种混合的溶液，包括上述易聚合成分及在合成或生成该易聚合成分过程中所产生的副产物。例如，对于丙烯酸或丙烯酸酯的情况，该术语指的是一种丙烯酸及丙烯酸酯的溶液（例如，可参阅 JP-A-09-
15 227,445），其中含有在催化气相氧化获取丙烯酸时生成的副产物如醋酸、丙酸、丙烯腈、马来酸、水及甲醛。而对甲基丙烯酸及甲基丙烯酸酯的情况，该术语指的是一种甲基丙烯酸及甲基丙烯酸酯的溶液（例如，可参阅 JP-B-03-24, 459），其中含催化气相氧化获取甲基丙烯酸时而生成的副产物如甲基丙烯腈、丙烯酸、醋酸。

20 对本发明所用蒸馏塔无特别限制，但它应是能有效用于蒸馏含易聚合成分的物质。蒸馏塔的实例可包括一段塔及多段塔或塔柱，如填料塔、板式塔（盘式塔）、湿壁塔及喷淋塔。从防止聚合及塔效率观点来看，在上述类型的蒸馏塔中，板式塔（多段塔盘的塔柱），被证明是特别有利的。对蒸馏条件也无特别限制，只要求条件适宜于蒸馏
25 含易聚合成分的目的。从在塔顶使用冷却水角度来看，塔顶温度宜在 40℃ 以上的范围，但另一方面，从处理该含易聚合成分的物质角度看，可在 100℃ 以下的范围。塔底温度，从易聚合成分的聚合来看，可在低于 150℃ 的范围，优选 60-100℃，因此按照上述温度，可以确定塔压力，回流比为 1.2-2.0 倍于最小回流比。

30 本发明所考虑的管-壳式换热器是用于冷却从蒸馏塔顶流出的蒸汽及在塔底产生蒸汽。普通类型的管壳式换热器可用于本发明之目的。用于本发明的术语“管壳式换热器”指的是冷凝器及再沸器。通常，

管壳式换热器的结构为，筒形壳内装有一捆许多的细长薄壁传热管，通过接触传热管内外壁的流体实现彼此的热交换，各流体分别从入口引入。一般，设置挡板目的在于使壳侧流体最有效地相对于传热管进行流动，提高传热效率以及固紧传热管的位置。从防止聚合角度来看，
5 采用工艺流体走管内的直立管式换热器最为有利，也包括其它类型换热器。冷凝器的操作条件与塔的操作条件相当。再沸器的操作条件与该塔的操作条件也相当。

严格地说，本发明对蒸馏塔与换热器间连接管线中或相应的连接管线中的蒸汽线速设定在不低于 5 米/秒的水平，优选在 5-60 米/秒的范围，尤其在 20-60 米/秒的范围，同时，对连接管线中蒸汽的停留时间
10 设定在不超过 3 秒（0 秒除外）的水平，优选不超过 2 秒（0 秒除外）。这里所用术语“蒸汽”指易聚合成分的蒸汽，换句话说，汽化易聚合成分，而且该蒸汽中可含诸如氮气的气体。该蒸汽的线速是在蒸馏塔处于定常态操作条件下加以测定的，而不包括蒸馏初始及终止步骤下的
15 的条件。蒸汽线速指的是，在蒸馏塔与换热器以连接管线相互连通时，在连接管进口至出口间蒸汽所达到的线速值。当然，蒸馏塔接口至连接管线的距离和换热器接口至连接管线的距离，要根据本发明所要求达到的接口拆卸条件，尽可能地使之减小。若蒸汽线速低于 5 米/秒，则黏附于管壁的含易聚合成分的物质肉眼可见。反之，若蒸汽线速超
20 过 60 米/秒，则过高的速度会带来增加压力损失及温升显著的缺点。若蒸汽的停留时间超过 3 秒，过长的时间会导致含易聚合成分的物质黏附于管壁更明显的缺点。

本发明所考虑的蒸汽线速按下述公式确定：

线速(m/s)=蒸汽流量(kg/s)/(蒸汽密度(kg/m³)x 连接管线的截面积
25 (m²)。

本发明所考虑的蒸汽线速按下述公式确定：

停留时间 = G / (H x I)。

其中 G 表示连接管线管内容积(m³)，H 为连接管线内蒸汽线速(m/s)，I 为连接管线的管截面积(m²)。

30 在本发明中，在蒸馏塔与换热器之间蒸汽跨越距离优选基本为 0。这里所谓“基本为 0”指的是要将换热器装于蒸馏塔上，也就是说避免采用其它构件或部件作为蒸馏塔与换热器间的相互连接管线。当换热

器用作冷凝器时，该措词指该冷凝器是直接装在蒸馏塔的顶部。当换热器用作再沸器时，该措词就指将该再沸器直接装在该蒸馏塔直壳的下部，优选最下部。

借助塔下部法兰直接装于塔内的再沸器是由以下部分所组成：

5 其侧边有传热介质进出口且上部及下部均被紧密封的筒形容器；

许多支传热管，安装于该筒形容器的上端及下端之间，并分别装配于其垂直的穿透孔中；

在该筒形容器的上方装有一蒸汽导管，使蒸汽出口大致位于该蒸馏塔的中心线的部位；

10 在蒸汽出口之上或上方设置一松动盖，及

在加热管之外装有一降液管，连通该筒形容器上部及下部。

此外，按照蒸汽分布好及防止其产生沟流的观点来看，为增强防止聚合作用的另一种方法是，优选使迎着蒸汽流向的、由塔至换热器管板间连接管的内径基本保持与换热器管壳的内径一致。在此句中，
15 所谓“基本”指按横截面差计的蒸汽线速不影响对聚合的抑制作用。当然，在这种情况下，最主要的是满足蒸汽线速及停留时间的条件。

现在，参照附图对本发明描述于下。

图 1 是装有冷凝器及再沸器的蒸馏塔正面图。冷凝器由于连接支撑于蒸馏塔直壳上段，减少了连接管线中蒸汽容积，缩短了连接管线
20 内输送物质的停留时间。再沸器由于连接支撑于蒸馏塔直壳的下部，减少了该连接管线中的蒸汽容积。这里，可采用直立换热器作为冷凝器，以直立换热器作为再沸器，并以普遍所接受的板式塔作为蒸馏塔。在图 1 中，将蒸馏塔 1 出口至冷凝器入口 5 间的距离减至最短，使连接
25 管线 9 的汽相容积尽可能地减小。为此，将连接管线 9 至冷凝器 5（管壳式换热器）置于蒸馏塔直壳外靠近顶部，并支撑于蒸馏塔 1 上（图 1 省略了对蒸馏塔 1 上固定冷凝器的支撑的说明）。尽管对连接部件或互连管线在形状上（诸如曲率半径、弯曲角及偏转角等因素）没有特别限制，但优选缩短连接距离，以增强连接效果。具体地说，最好用 90°（斜面）弯/肘接头或短管/变径管来连接蒸馏塔和冷凝器。可采用任何
30 已知的方法，对连接管线与蒸馏塔或与冷凝器进行连接，如焊接或以法兰螺栓螺母固定。将含易聚合成分的物质 F 诸如含杂质的甲基丙烯酸输送至蒸馏塔 1 中，蒸馏甲基丙烯酸。由于从蒸馏塔 1 顶至冷凝器 5

的连接管线的长度比迄今常用的短，所以可减少连接管线 9 中含易聚合成分的蒸汽如甲基丙烯酸聚合。当然，连接管线 9 中的蒸汽线速必须不小于 5 米/秒和停留时间不超过 3 秒。将冷凝器 5 中经已知冷却剂如水或冷却液间接冷却后的甲基丙烯酸液体用作回流液 R 或馏出物 D。

再沸器 7 装在蒸馏塔 1 的下部，以连接管线 6 相互连接。用减小再沸器 7 出口与蒸馏塔 1 入口之间的距离至最低的办法，尽可能减少连接管线 6 内的蒸汽容积。为此，将再沸器 7 出口连接至靠近蒸馏塔 1 底部的直壳上（图 1 省略了将再沸器固定在蒸馏塔上的支撑说明）。

10 尽管对连接部件或连接管线在形状上（诸如曲率半径、弯曲角及偏转角等因素）没有特别限制，但优选的是，缩短连接距离，以增强连接效果。具体的说，最好用 90° （斜面）弯/肘接头或短管/变径管对蒸馏塔与再沸器进行连接。使蒸馏塔 1 底部易于聚合的成分如甲基丙烯酸液体流过连接管线 2，进入再沸器 7。再沸器 7 中经液体再沸形成的蒸汽通过连接管线 6，进入蒸馏塔 1 汽相部分。在连接管线 6 中，因为蒸汽的线速不低于 5 米/秒，停留时间不超过 3 秒，从而阻止或减轻了该蒸汽的聚合。然后，经连接管线 2（B）排放再沸器的塔底物流。可采用任何已知的方法，将连接管线与蒸馏塔或与再沸器连接起来，如通过焊接或法兰螺栓螺母固定。一般，上述蒸馏塔可采用任何结构的部件支撑（未示出）。

20 图 2 为说明装配冷凝器及再沸器的蒸馏塔的剖面图，冷凝器及再沸器二者中均装有许多传热管。冷凝器由于连接支撑于蒸馏塔直壳上部，减小了连接管线的汽相容积，缩短了该成分通过的停留时间，并将自然循环型再沸器装于蒸馏塔直壳下部。这里，对冷凝器及蒸馏塔并无特殊限制，但采用众所周知的设备，诸如直立式换热器及板式蒸馏塔。在此图中，图 1 中有的类似构件或部件均用类似的参照编号表示。参照图 2，用缩短蒸馏塔 1 出口至冷凝器 5 入口的间距至最短的方法，尽可能降低连接管线 9 的汽相容积。为此，将连接管线 9 至冷凝器 5（管壳式换热器）引出蒸馏塔直壳靠近顶部，并以蒸馏塔 1 来支撑（图 2 省略了将冷凝器支撑于蒸馏塔上的支撑说明）。尽管对连接部件在形状上（诸如曲率半径、弯曲角及偏转角等因素）没有特别限制，但优选要缩短连接距离，以增强连接的效果。具体的说，最好用 90° （斜

面) 弯/肘接头或短管/变径管将蒸馏塔与冷凝器连接起来。该连接管线与蒸馏塔或与冷凝器的连接, 可采用任何已知的方法实现, 如焊接或通过法兰螺栓螺母固定。将含易聚合成分的物质 F, 诸如含杂质的甲基丙烯酸, 输送至蒸馏塔 1 中, 进行甲基丙烯酸的蒸馏。可减少在连接
5 管线 9 中含易聚合成分的蒸汽如甲基丙烯酸的聚合, 因为从蒸馏塔 1 顶至冷凝器 5 的连接管线的长度比迄今常用的短。当然, 连接管线 9 中的蒸汽线速必须不小于 5 米/秒, 停留时间不超过 3 秒。经冷凝器 5 用已知冷却剂如水或冷却液间接冷却后的甲基丙烯酸液体可用作回流液 R 或馏出物 D。

10 再沸器直接安装于蒸馏塔 1 内的下部。当蒸馏塔为板式蒸馏塔时, 它只能装在该板式蒸馏塔的最低段以下。上述直接安装于蒸馏塔下部的再沸器优选由筒形容器 8 构成, 在其横侧有传热介质进口 14 及出口 15, 且其上部和下部均密封紧密; 将许多传热管或加热管 11 置于该筒形容器 8 上下端之间, 并分别插入其直立钻孔中; 在该筒形容器上方
15 设有一蒸汽导管 12, 使蒸汽出口 17 通向蒸馏塔的汽相部分, 在蒸汽出口 17 上面或上方设置一松动盖 16, 及在加热管 11 以外设有一降液管 13, 使该筒形容器 8 的上部及下部相连接。

将含易聚合成分的物质 F 如含杂质的甲基丙烯酸, 输送至蒸馏塔 1 中, 对甲基丙烯酸进行蒸馏。将蒸馏塔 1 底的含甲基丙烯酸的液体输
20 送至再沸器加热管 11。这里, 再沸器上隔板以上表面的液体流经降液管 13, 在加热管 11 内呈沸腾状态上升, 形成自然循环。由于蒸汽导管 12 通向蒸馏塔的汽相部分, 不仅可能缩短蒸发区, 缓解管内聚合, 而且还使循环液量增加, 缩短了液体停留时间, 抑制了甲基丙烯酸的局部温升, 从而阻止了可聚合成分的聚合。由于沸腾形成的蒸汽上升,
25 穿过蒸汽导管 12, 进入蒸馏塔 1, 受到正常蒸馏处理。再沸器加热管 11 出口基本由汽液混合物相本身所构成。由于设置了松动盖 16 及蒸汽导管 12, 就可能防止蒸馏塔的液体直接进入加热管 11, 并减少或消除了再沸器加热管上表面液体滞留通路的阻力。经传热介质入口 14 引入传热介质如水蒸汽, 实现上述沸腾加热, 而经换热后的传热介质经出口 15
30 放出。然后, 塔底物流经出口 19 (B) 放出。由于再沸器是直接安装于蒸馏塔 1 中, 也由于为汇集再沸器加热管产生的蒸汽, 设置了蒸汽导管 12, 可使蒸汽线速设定在不低于 5 米/秒及停留时间不超过 3 秒的

水平，从而可减少再沸器与蒸馏塔 1 之间的易聚合成分诸如甲基丙烯酸聚合。

此外，参照编号 20 是多细孔的塔板，参照编号 21 为冷却剂如水的入口，参照编号 22 为其出口。

5 图 3 为图 2 中蒸馏塔与冷凝器间的连接管线另一实施方案的部分剖面图。在图 3 中，（相互）连接管线 39 如斜接弯头，是装在具有塔盘 20 的蒸馏塔 31 与具有冷却剂出口 32 的冷凝器 35 之间的，通过法兰用螺栓螺母固定连接。从改善蒸汽分布及防止其沟流的观点来看，从塔柱 31 至冷凝器 35 管板 34，连接管线 39 的内径基本上是与冷凝器
10 35 壳体内径一致的。

图 4 为在冷凝器 45 和图 2 蒸馏塔的 R 位置之间管线的另一实施方案的部分正面图。在图 4 中，在该管线上装有一台泵 40，并通过法兰用螺栓螺母固定。

图 5 为图 2 降液管的另一实施方案的部分正面图。在图 5 中，降
15 液管 53 被安装在带热介质再沸器 58 的蒸馏塔与管线 52 之间，通过法兰用螺栓螺母固定，该再沸器上设有传热介质入口 54 及出口 55。

上述方法可有效防止含易聚合成分的物质如甲基丙烯酸在连接管线中的聚合。

图 6 为一蒸馏塔实施方案的剖面图，其结构为：顶部直接装有冷
20 凝器，下部横侧连有再沸器，冷凝器及再沸器内都装有许多传热管。这里，对冷凝器及蒸馏塔无特殊限制，但使用众所周知的设备，诸如直立式换热器及板式蒸馏塔。对蒸馏塔与冷凝器可采用众所周知的部件进行连接，如焊接或通过法兰用螺栓螺母固定。在本发明的图中，与图 1 所示相似的构件和部件均用类似参照编号表示。参照图 6，直
25 立管壳式换热器 5 是直接安装在蒸馏塔 1 的顶部 3 上的。将含易聚合成分的物质 F，如含杂质的甲基丙烯酸，输送至蒸馏塔 1，对甲基丙烯酸进行蒸馏。在蒸馏塔 1 中，易于聚合成分如甲基丙烯酸的蒸汽进入冷凝器 5。对进入冷凝器 5 的易于聚合成分如甲基丙烯酸的蒸汽，采用众所周知的冷却剂如水或冷却液进行间接冷却，使之冷凝。冷凝所得液
30 体收集于蒸馏塔 1 上部的集液盘 4 中，作为蒸馏塔 1 的回流液 R 加以回收，并在需要 D 时进一步加以处理。在集液盘 4 与冷凝器 5 之间放一块带许多细孔的板，以避免冷凝液直接穿过集液盘 4 的开口，而进

入蒸馏塔 1。该板在内壁之间只盖在集液盘 4 的开口上。由于冷凝器 5 直接安装于蒸馏塔 1 顶部 3，蒸汽线速又按要求被设定不低于 5 米/秒及停留时间不超过 3 秒，所以可减少易聚合成分如甲基丙烯酸蒸汽在蒸馏塔与冷凝器 5 之间的聚合。

5 此外，利用（相互）连接管线，将再沸器 7 安装于蒸馏塔 1 的下边侧。这里，对再沸器无特殊限制，但可采用任何已有技术众所周知的设备。用减小再沸器 7 出口至蒸馏塔 1 入口之间的距离至最短的办法，尽可能减少连接管线 6 的汽相容积。为此，将再沸器 7 出口连接至蒸馏塔 1 直壳上靠近底部（图 6 省略了在蒸馏塔上固定再沸器的支撑的说明）。尽管对连接部件或连接管在形状上（诸如曲率半径、弯曲角及偏转角等因素）没有特别限制，但优选缩短连接距离，以增强效果。具体的说，最好用 90°（斜面）弯/肘接头或短管/变径管连接蒸馏塔 1 与冷凝器 5。可采用任何众所周知的方法，将蒸馏塔 1 至再沸器 7 与连接管线 6 连接起来，如焊接、通过法兰螺栓螺母固定。使蒸馏塔 15 1 底部的易聚合成分如甲基丙烯酸液体流经连接管线 2，进入再沸器 7。再沸器 7 中由再沸液体所形成的蒸汽流经连接管线 6，进入蒸馏塔 1 的汽相部分。在连接管线 6 中，阻止或减轻了该蒸汽的聚合，因为该蒸汽的线速不低于 5 米/秒，停留时间不超过 3 秒的水平。再沸器 7 的塔底物流经连接管线 2（B）放出。

20 此外，参照编号 20 为多细孔的塔板，参照编号 14 为加热介质入口，参照编号 15 为其出口，参照编号 21 为冷却剂如水的入口，参照编号 22 为其出口。

图 7 为图 6 中蒸馏塔与再沸器之间（相互）连接管线的另一实施方案的部分剖面图。在图 7 中，（相互）连接管线 76 诸如斜接弯头是 25 安装在有塔盘 20 的蒸馏塔 71 与有传热介质入口 74 的再沸器 77 之间的，通过法兰螺栓螺母固定。从蒸汽分布好及防止产生沟流的观点来看，从塔柱 71 至再沸器 77 的管板 78，连接管线 76 的内径基本是与再沸器壳体的内径一致的。

如上所述，该连接管线中含易聚合成分的物质如甲基丙烯酸的聚合 30 合可以得到有效防止。按照上述同样的方法，也可有效地防止含易聚合成分的物质如甲基丙烯酸酯的聚合。

至于对将冷凝器安装于蒸馏塔上部直壳上和将再沸器安装于该蒸

5 馏塔内部的下段直壳上的原因、将冷凝器安装于蒸馏塔上段直壳上和将再沸器直接安装于蒸馏塔下部的原因、以及将冷凝器直接安装于蒸馏塔顶部和将再沸器直接安装于蒸馏塔下段直壳的原因，均已作了说明。勿须以这些原因对本发明加以限制。这些冷凝器及再沸器可以单个使用，或任意组合地加以使用。

按照上述结构，有可能缩短蒸馏塔与换热器间路径的距离至基本接近于零，或设定在蒸馏塔与换热器之间的连接管线中蒸汽线速不低于 5 米/秒及停留时间不超过 3 秒的水平。因此，甚至在连续长期蒸馏含丙烯酸、醋酸、丙酸、丙烯腈、马来酸及/或甲醛的液体混合物时，
10 由于停留时间的缘故，在通过该液体混合物的连接管件上实际证实没有出现聚合物黏附的迹象。

实施例

现在参照实施例对本发明更具体描述于下。但是，本发明并非受下述实施例的限制。

15 实施例 1

采用经测定内径为 1100mm 的蒸馏塔精制丙烯酸，塔中装有 50 块不锈钢（SUS316）筛板。此蒸馏连续进行一周，加料液体为 98%（重量）的丙烯酸及 2%（重量）的醋酸，蒸馏条件为塔顶压力 53.3 hPa (40 mmHg)(绝)、塔顶温度 63℃、塔底压力 120 hPa (90 mmHg)(绝)、塔底
20 温度 84℃及回流比为 7。（在连续操作结束时，塔底产物中丙烯酸达 99.95%）。冷凝器（直立管壳式换热器）通过蒸汽管线与蒸馏塔相连接，并以靠近蒸馏塔顶部的直壳上的结构（未示出）和以法兰连接管加以支撑。在此例中，蒸汽管线中的蒸汽线速达 20 m/s，停留时间为 0.1 秒。（停留时间按前述公式确定： $\text{停留时间} = G / (H \times I) = 2.1 / (20 \times 1.1) = 0.1$ ）。塔顶至冷凝器间的压力损失在蒸馏过程中保持不变。打开蒸
25 馏塔，肉眼观测内部，蒸馏塔顶至冷凝器间的管表面上没有聚合物黏附的迹象。

此外，再沸器通过蒸汽管线与蒸馏塔相连接，并以用靠近塔底部的直壳及法兰连接管的结构加以支撑。这里，蒸汽管线通向蒸馏塔的汽
30 相部分。在该蒸汽管线中，蒸汽线速达约 40 m/s，停留时间为 0.1 秒（ $G / (H \times I) = 1.2 / (40 \times 0.3) = 0.1$ ）。打开该塔，肉眼观察其内部，再沸器蒸汽管线内没有聚合物黏附的迹象。

对照例 1

按照实施例 1 的下述程序同时引出通过塔顶的塔顶蒸汽，利用安装在一种结构上的冷凝器（塔顶蒸汽停留时间为 3.5 秒）和固定在一种结构上的再沸器（停留时间为 3.2 秒）进行蒸馏。（这些停留时间用
5 上述公式确定；冷凝器中的停留时间 = $(G/(H \times I) = 77/(20 \times 1.1) = 3.5$ 和再沸器中的停留时间 = $38/(40 \times 0.3) = 3.2$ ）。

在蒸馏过程中，塔顶至冷凝器间的压力损失在一周之内达 2 mmHg。停止操作后，打开蒸馏塔，肉眼观测其内部证实，从蒸馏塔顶至冷凝器管板的连接管线中约有 100 升聚合物生成。塔底压力损失未
10 增大。打开塔用肉眼观察其内部证实，在再沸器蒸汽管线内有约 130 升的聚合物生成。

实施例 2

（将再沸器直接安装于蒸馏塔内的下部的实例）

采用经测定内径为 1400 mm 的蒸馏塔精制丙烯酸，塔中装有 10 块
15 不锈钢筛板。蒸馏连续进行三周，加料液体为 99%（重量）的丙烯酸及 1%（重量）的包括二聚物或丙烯酸杂质，其蒸馏条件为塔顶压力 46.7 hPa (35 mmHg)(绝)、塔顶温度 63℃ 及回流比为 0.3。（在连续操作结束时，经分析其顶部丙烯酸达 99.95%）。

再沸器为自然循环型，在加热管外部设有降液管，还有直接安装
20 于蒸馏塔内的蒸汽导管，导管开口通向该塔汽相部分。在打开蒸馏塔后，肉眼观测其内部，证实无聚合物黏附的迹象。

实施例 3

（将冷凝器直接装于蒸馏塔顶部的实例）

将冷凝器通过法兰安装在蒸馏塔顶并按照实施例 1 的程序进行蒸
25 馏。蒸馏持续进行两周。（在运转结束时，经分析其塔底丙烯酸达 99.95%）。打开蒸馏塔，肉眼检测其内部，证实蒸馏塔顶部及冷凝器内无聚合物黏附的迹象。

实施例 4

采用经测定内径为 1200 mm 的蒸馏塔精制丙烯酸 2-乙基己基酯，
30 塔中装有 20 块不锈钢筛板。

蒸馏连续进行三周，加料液体为 98.5%（重量）的丙烯酸 2-乙基己基酯及 1.5%（重量）的高沸点杂质，蒸馏条件为塔顶压力 26.7 hPa (20

mmHg)(绝)、塔顶温度 107℃及回流比为 0.4。冷凝器(直立管壳式换热器)通过蒸汽管线与蒸馏塔相连接,并通过一种结构(未示出)将其支撑在靠近蒸馏塔顶部的直壳和法兰连接管线上,该塔内径与冷凝器的一致。在此例中,蒸汽管线中蒸汽线速为 22 m/s,停留时间达 0.09 秒。(停留时间用上述公式确定:停留时间= $G/(H \times I) = 0.39/(22 \times 0.2) = 0.09$)。塔顶至冷凝器间的压力损失在蒸馏过程中保持不变。打开蒸馏塔,肉眼检测其内部,蒸馏塔顶至冷凝器的管表面上未见聚合物黏附。

此外,将再沸器用蒸汽管线与蒸馏塔相连接,并利用靠近塔底部的直壳及法兰连接管线的一种结构加以支撑(未式出),其中蒸汽管线的内径与再沸器的一致。这里,该蒸汽管线伸进蒸馏塔的汽相部分。在该蒸汽管线中,蒸汽线速达约 11 m/s,停留时间为 0.06 秒($G/(H \times I) = 0.11 / (11 \times 0.16) = 0.06$)。打开该塔,肉眼观察其内部,再沸器的蒸汽管线内无聚合物黏附迹象。

说明书附图

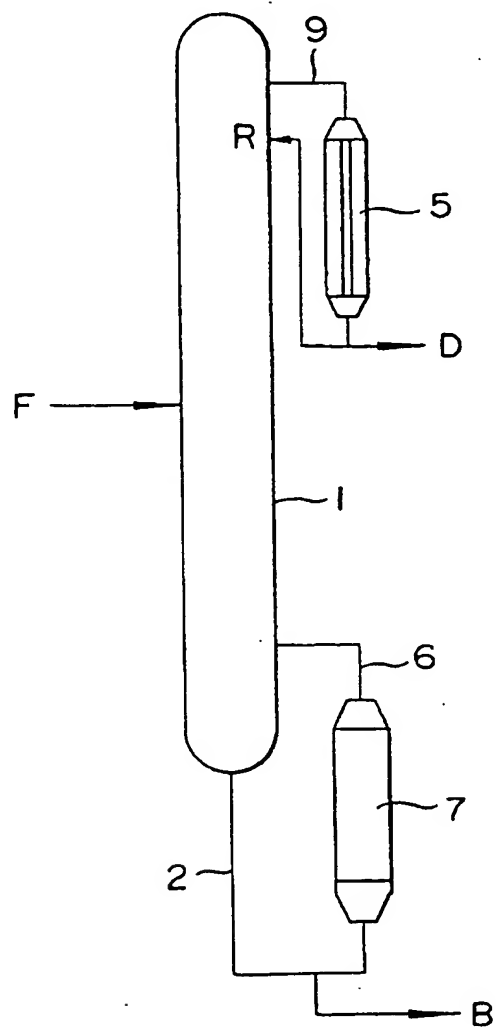


图 1

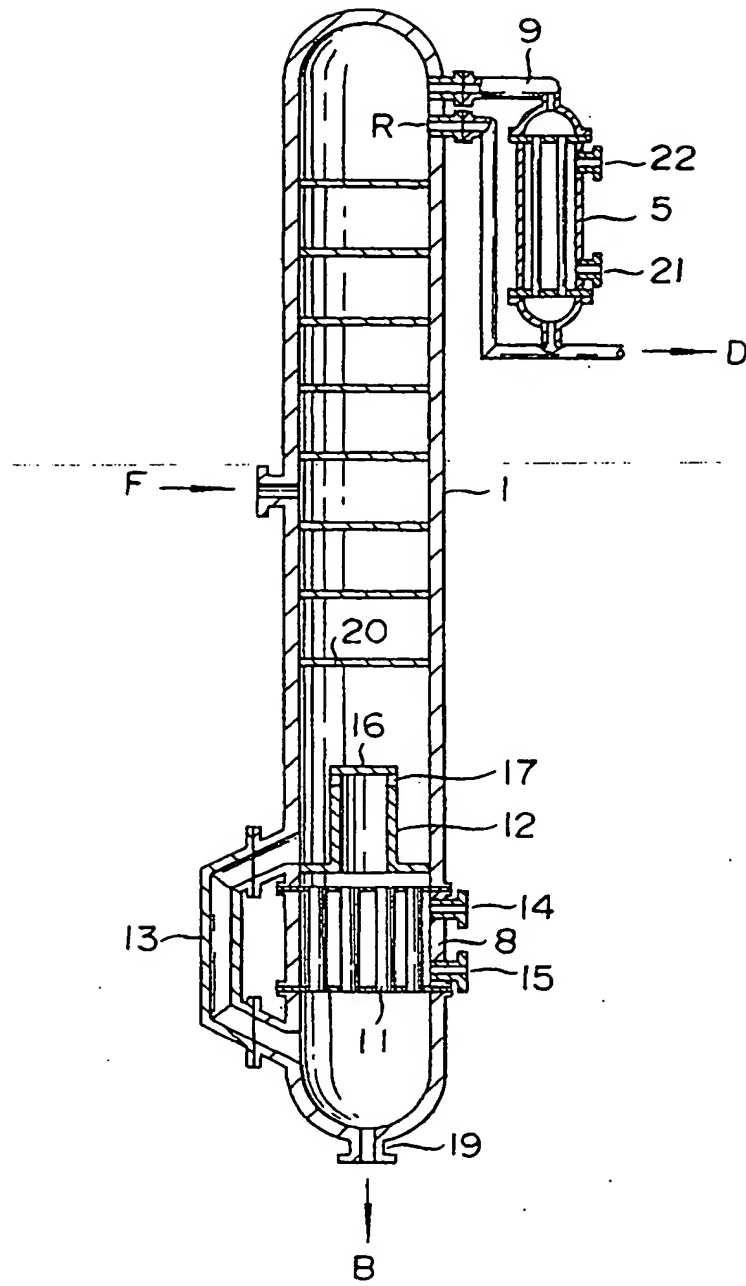


图 2

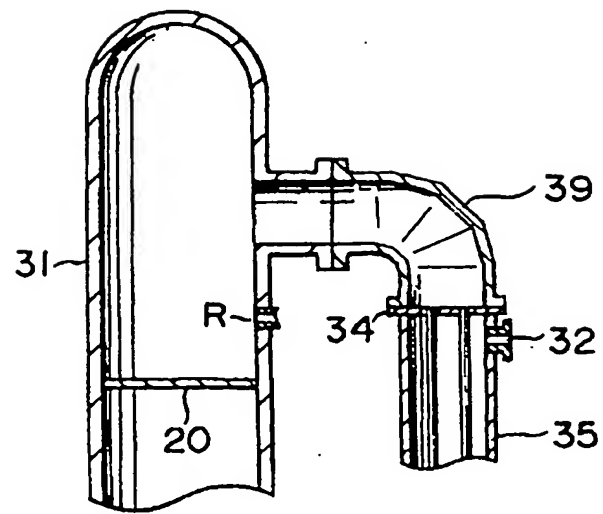


图 3

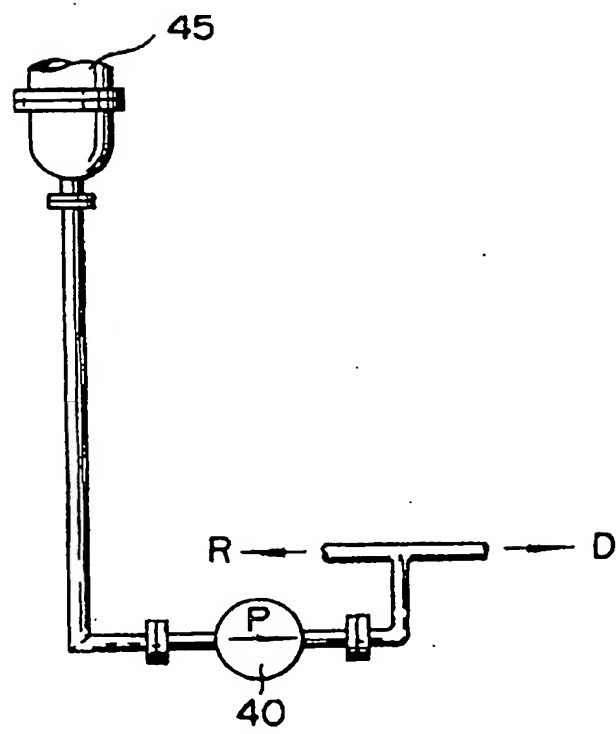


图 4

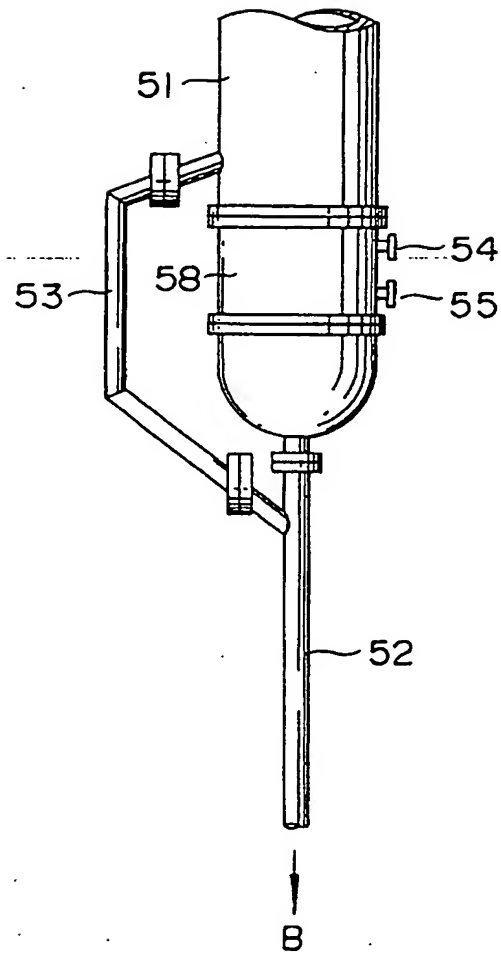


图 5

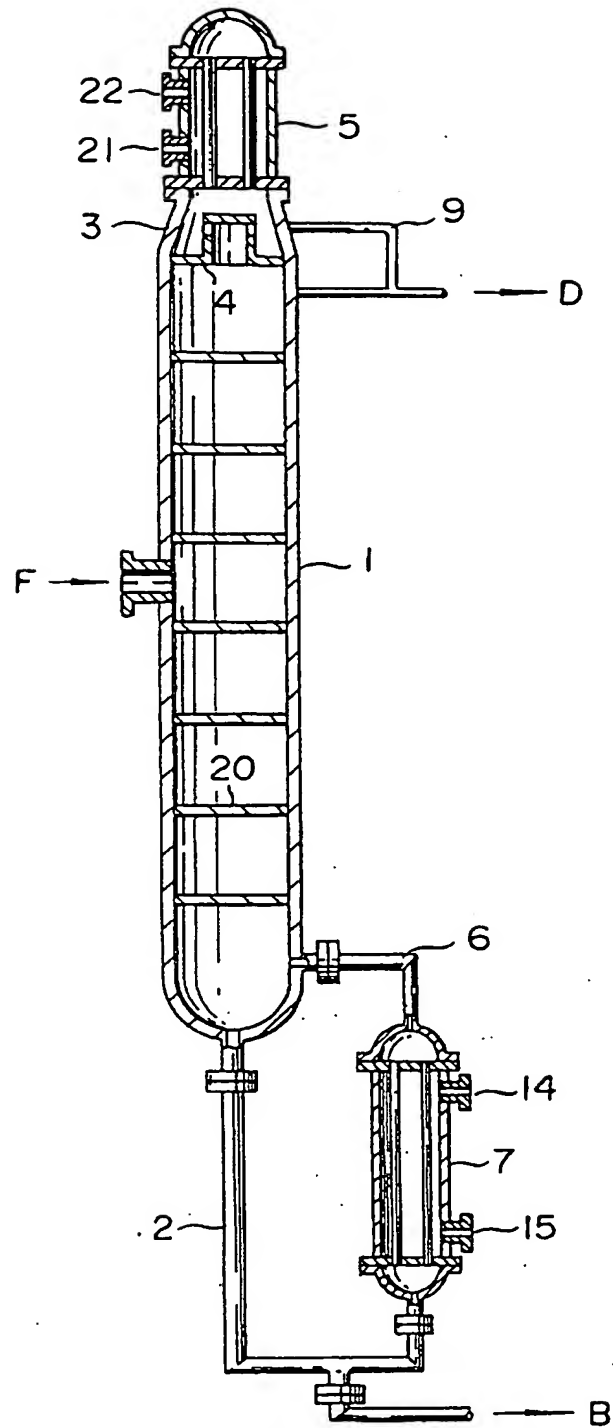


图 6

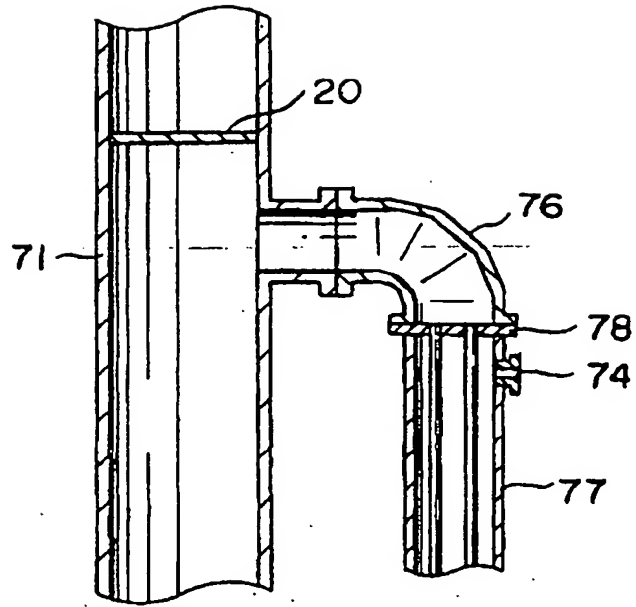


图 7

)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY-SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.